

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

12.8.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

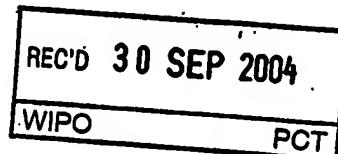
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 7月16日

出願番号  
Application Number: 特願2003-275582

[ST. 10/C]: [JP2003-275582]

出願人  
Applicant(s): ダイキン工業株式会社

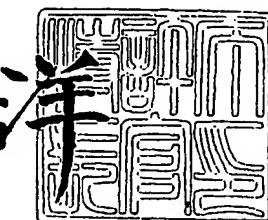


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



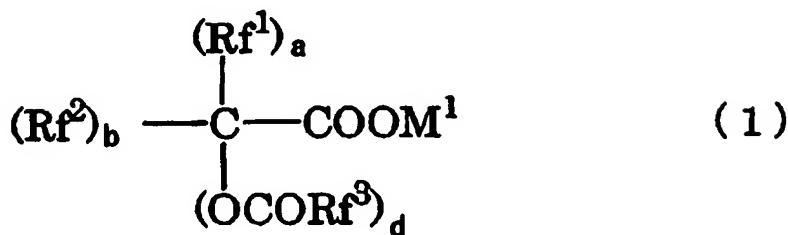
**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** YK03-1033  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** C08J 5/04  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
**【氏名】** 津田 暢彦  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
**【氏名】** 山本 賢洋  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
**【氏名】** 澤田 又彦  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
**【氏名】** 清水 哲男  
**【特許出願人】**  
**【識別番号】** 000002853  
**【氏名又は名称】** ダイキン工業株式会社  
**【代理人】**  
**【識別番号】** 100086586  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 安富 康男  
**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100115820  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 渡辺 みのり  
**【手数料の表示】**  
**【予納台帳番号】** 033891  
**【納付金額】** 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
**【物件名】** 特許請求の範囲 1  
**【物件名】** 明細書 1  
**【物件名】** 要約書 1  
**【包括委任状番号】** 0006907

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下記一般式(1)

【化1】



(式中、 $\text{Rf}^1$ 及び $\text{Rf}^2$ は、同一又は異なって、H、F、炭素数1～20のフルオロアルキル基、若しくは、炭素数1～20のエーテル酸素含有フルオロアルキル基を表し、 $\text{Rf}^3$ は、炭素数1～20のフルオロアルキル基、又は、炭素数1～20のエーテル酸素含有フルオロアルキル基を表し、 $\text{M}^1$ は、H、 $\text{NH}_4$ 、Li、Na又はKを表し、a及びbは、0～2の整数を表し、dは、1～3の整数を表す。但し、a、b及びdは、 $a+b+d=3$ を満たす。 $\text{Rf}^1$ 、 $\text{Rf}^2$ 及び $\text{Rf}^3$ は、同一であってもよいし異なっていてもよい。)

で表されることを特徴とする2-アシルオキシカルボン酸誘導体。

【請求項2】

$\text{Rf}^1$ 及び $\text{Rf}^2$ は、同一又は異なって、

$\text{A}(\text{CF}_2)_f(\text{CH}_2)_g-$

(式中、Aは、H又はFを表し、fは、1～6の整数を表し、gは、0～3の整数を表す。)である請求項1記載の2-アシルオキシカルボン酸誘導体。

【請求項3】

$\text{Rf}^3$ は、

$\text{A}(\text{CF}_2)_h(\text{CH}_2)_i-$

(式中、Aは、H又はFを表し、hは、1～4の整数を表し、iは、0～3の整数を表す。)、又は、

$\text{A}(\text{CF}_2)_j[\text{CFX}-\text{CF}_2(\text{CH}_2)_p\text{O}]_m\text{CFX}-$

(式中、Xは、F又は $\text{CF}_3$ を表し、jは、0～3の整数を表し、pは、0～2の整数を表し、mは、1～3の整数を表す。Aは、前記定義したものと同じ。)である請求項1又は2記載の2-アシルオキシカルボン酸誘導体。

【請求項4】

$\text{Rf}^1$ 及び $\text{Rf}^2$ は、同一又は異なって、

$\text{A}(\text{CF}_2)_n-$  (式中、Aは、H又はFを表し、nは、1～3の整数を表す。)であり、

$\text{Rf}^3$ は、

$\text{A}(\text{CF}_2)_q(\text{CH}_2)_r-$

(式中、Aは、前記定義したものと同じ。qは、2～4の整数を表し、rは、0～1の整数を表す。)である請求項1記載の2-アシルオキシカルボン酸誘導体。

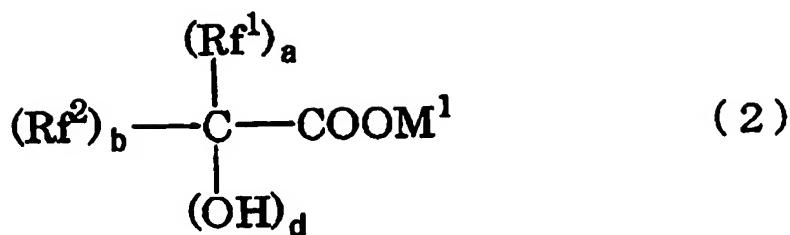
【請求項5】

請求項1、2、3又は4記載の2-アシルオキシカルボン酸誘導体からなることを特徴とする界面活性剤。

【請求項6】

下記一般式(2)

【化2】



(式中、 $\text{Rf}^1$  及び $\text{Rf}^2$  は、同一又は異なって、H、F、炭素数1～20のフルオロアルキル基、若しくは、炭素数1～20のエーテル酸素含有フルオロアルキル基を表し、 $\text{M}^1$  は、H、 $\text{NH}_4$ 、Li、Na又はKを表し、a及びbは、0～2の整数を表し、dは、1～3の整数を表す。但し、a、b及びdは、 $a+b+d=3$ を満たす。) で表される2-ヒドロキシカルボン酸誘導体と、下記一般式(3)



( $\text{Rf}^3$  は、炭素数1～20のフルオロアルキル基、又は、炭素数1～20のエーテル酸素含有フルオロアルキル基を表し、Zは、 $-\text{OM}^2$  又はYを表し、 $\text{M}^2$  は、H、 $\text{NH}_4$ 、Li、Na又はKを表し、Yは、F又はClを表す。) で表されるアルカノイル化合物とをエステル化させることにより請求項1、2、3又は4記載の2-アシルオキシカルボン酸誘導体を製造することによりなる2-アシルオキシカルボン酸誘導体の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】2-アシルオキシカルボン酸誘導体及び界面活性剤

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、2-アシルオキシカルボン酸誘導体及び界面活性剤に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

フルオロ2-ヒドロキシカルボン酸のエステルとしては、ヘキサフルオロプロパンの製造時に副生するオクタフルオロイソブテンを出発物質として得られるヘプタフルオロイソブテニルアルキルエーテル [  $(CF_3)_2C=CFOR$ 、Rは炭化水素基] を  $KMnO_4$  で酸化して得られるヒドロキシカルボン酸エステル [  $(CF_3)_2C(OH)COOR$  ] が知られている（例えば、非特許文献1参照。）。しかしながら、 $KMnO_4$  により副生する  $MnO_2$  の処理に問題がある。

## 【0003】

$KMnO_4$  の代わりに  $(CF_3)_2C=CFOR$  を  $H_2O_2$  で酸化する  $H_2O_2$  法が知られている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、 $H_2O_2$  法では、収率が低い等の問題がある。

## 【0004】

フルオロ2-ヒドロキシカルボン酸のエステルとしては、更に、 $[CF_3(CF_2)_{k_1}] [CF_3(CF_2)_{k_2}] C=CF(OR)$ （式中、Rは、炭化水素基； $k_1$ 、 $k_2$ は、0～10を表す。）で表される化合物を、ルテニウム化合物又はオスミウム化合物の存在下に酸化して得られる  $[CF_3(CF_2)_{k_1}] [CF_3(CF_2)_{k_2}] C(OH)COOR$  も知られている（例えば、特許文献2参照。）。

## 【0005】

このフルオロ2-ヒドロキシカルボン酸エステルからフルオロ2-ヒドロキシカルボン酸が得られることも知られている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、このフルオロ2-ヒドロキシカルボン酸のOH基にアシル基を導入したエステル化合物は知られていない。

## 【0006】

【特許文献1】特開昭61-286348号公報（請求項1）

【特許文献2】特開2002-234860号公報（請求項1）

【非特許文献1】Utebaev U. et al.; Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 2 (1974) 387

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明の目的は、上記現状に鑑み、2-アシルオキシカルボン酸誘導体、及び、上記2-アシルオキシカルボン酸誘導体からなる界面活性剤を提供することにある。

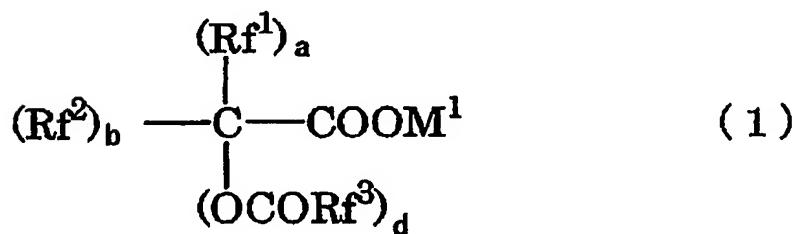
## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明は、下記一般式（1）

## 【0009】

## 【化1】



## 【0010】

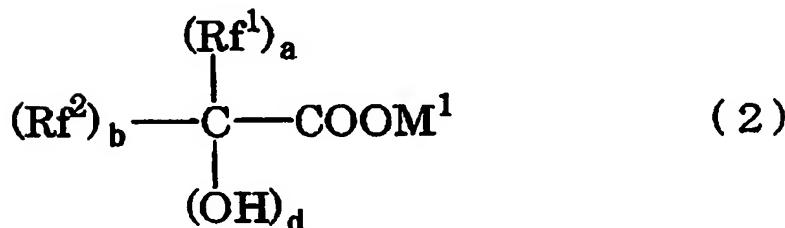
(式中、 $Rf^1$  及び $Rf^2$  は、同一又は異なって、H、F、炭素数1～20のフルオロアルキル基、若しくは、炭素数1～20のエーテル酸素含有フルオロアルキル基を表し、 $Rf^3$  は、炭素数1～20のフルオロアルキル基、又は、炭素数1～20のエーテル酸素含有フルオロアルキル基を表し、 $M^1$  は、H、 $NH_4$ 、Li、Na又はKを表し、a及びbは、0～2の整数を表し、dは、1～3の整数を表す。但し、a、b及びdは、 $a+b+d=3$ を満たす。 $Rf^1$ 、 $Rf^2$  及び $Rf^3$  は、同一であってもよいし異なっていてもよい。) で表されることを特徴とする2-アシルオキシカルボン酸誘導体である。

## 【0011】

本発明は、下記一般式(2)

## 【0012】

## 【化2】



## 【0013】

(式中、 $Rf^1$  及び $Rf^2$  は、同一又は異なって、H、F、炭素数1～20のフルオロアルキル基、若しくは、炭素数1～20のエーテル酸素含有フルオロアルキル基を表し、 $M^1$  は、H、 $NH_4$ 、Li、Na又はKを表し、a及びbは、0～2の整数を表し、dは、1～3の整数を表す。但し、a、b及びdは、 $a+b+d=3$ を満たす。) で表される2-ヒドロキシカルボン酸誘導体と、下記一般式(3)



( $Rf^3$  は、炭素数1～20のフルオロアルキル基、又は、炭素数1～20のエーテル酸素含有フルオロアルキル基を表し、Zは、 $-OM^2$  又はYを表し、 $M^2$  は、H、 $NH_4$ 、Li、Na又はKを表し、Yは、F又はC1を表す。) で表されるアルカノイル化合物とをエステル化させることより上記2-アシルオキシカルボン酸誘導体を製造することによる2-アシルオキシカルボン酸誘導体の製造方法である。

以下に本発明を詳細に説明する。

## 【0014】

本発明の2-アシルオキシカルボン酸誘導体は、界面活性能を発揮することができ、例えば、水性媒体中で重合を行うことにより含フッ素重合体を製造するに際して水性媒体に存在させる乳化剤として好適であり、また、含フッ素重合体からなる粒子が水性媒体中に分散している含フッ素重合体水性分散液における分散剤として好適である。本発明の2-アシルオキシカルボン酸誘導体は、例えば、上記乳化剤、分散剤等として使用した後、回収し、繰り返し利用することができる。

## 【0015】

本発明の2-アシルオキシカルボン酸誘導体は、上記重合後に行う凝析等の後処理等により、容易にエステル加水分解を起こし、生成した加水分解物は、通常、揮発性を有し、加熱により除去することができる。上記加熱としては、例えば、上記含フッ素重合体の水性分散液から調製したコーティング用組成物を基材に塗布した後の乾燥や焼成、上記含フッ素重合体の水性分散液を凝析して得た湿潤粉末の乾燥やペレット化、得られる乾燥粉末やペレットを用いた成形加工等における加熱が挙げられる。

## 【0016】

本発明の2-アシルオキシカルボン酸誘導体は、このように、含フッ素重合体を重合する際の乳化剤、含フッ素重合体水性分散液における分散剤等として界面活性能を発揮する

ともに、後処理により容易に加水分解して除去することができ、得られる含フッ素重合体からなる粉末、ペレット、成形体、塗膜等において残存しないので、これらの成形体、塗膜等の加工時発泡抑制、物性向上、着色防止等を可能にし得るものである。

## 【0017】

本発明の2-アシルオキシカルボン酸誘導体は、上記一般式(1)で表される新規化合物である。

上記一般式(1)における $R_f^1$ 、 $R_f^2$ 及び $R_f^3$ は、上記2-アシルオキシカルボン酸誘導体を例えれば上記界面活性能を活かした用途に用いる場合、界面活性能を發揮するよう炭素数、dの値等を決定すればよく、上記重合における乳化剤として用いる点で、更に、C-H結合の数を連鎖移動性を考慮して決定することが好ましく、上記界面活性能を發揮させたのち上記2-アシルオキシカルボン酸誘導体を残存させない用途に用いる点で、特に、上述の加水分解物の揮発性を損なうほどに各基の炭素数を多くしないことが重要である。

## 【0018】

上記一般式(1)において、a及びbは、0~2の整数を表し、dは、1~3の整数を表す。但し、a、b及びdは、 $a+b+d=3$ を満たす。上記dは、製造容易さの点で、1~2の整数が好ましく、1がより好ましい。

## 【0019】

上記一般式(1)において、 $R_f^1$ 及び $R_f^2$ は、同一又は異なって、H、F、炭素数1~20のフルオロアルキル基、若しくは、炭素数1~20のエーテル酸素含有フルオロアルキル基を表す。

本明細書において、「フルオロアルキル基」とは、少なくとも1個のHがFに置換されているアルキル基を意味する。

本明細書において、「エーテル酸素含有フルオロアルキル基」とは、繰り返し単位として炭素数1~3のアルキレンオキシ基を主鎖中に含むアルキル基であって、少なくとも1個のHがFに置換されているものを意味する。

上記エーテル酸素含有フルオロアルキル基としては、 $-(CF_2O)_k-$ 、 $-(CH_2CF_2O)_k-$ 、 $-(CF(CF_3)CF_2O)_k-$ 、これらの組み合わせ、例えば、 $-(CF_2CF_2O)_k-(CF(CF_3)CF_2O)_k$  ( $k$ は、同一又は異なって、それぞれエーテル酸素含有フルオロアルキル基の炭素数が1~20となる整数である。)等が挙げられる。

## 【0020】

本明細書において、上記「エーテル酸素含有フルオロアルキル基」は、上述のようにエーテル酸素を有しているものである点で、上述の「フルオロアルキル基」とは異なる。

## 【0021】

上記 $R_f^1$ 及び $R_f^2$ において、上記フルオロアルキル基の炭素数の好ましい上限は9、より好ましい上限は5、更に好ましい上限は3、特に好ましい上限は2である。

上記 $R_f^1$ 及び $R_f^2$ において、上記エーテル酸素含有フルオロアルキル基の炭素数の好ましい上限は8、より好ましい上限は5、更に好ましい上限は2である。

## 【0022】

上記 $R_f^1$ 及び $R_f^2$ は、同一又は異なって、一般式：

$A(CF_2)_f(CH_2)_g-$

(式中、Aは、H又はFを表し、fは、1~6の整数を表し、gは、0~3の整数を表す。)であることが好ましい。

上記Aとしては、Fが好ましい。

上記fの好ましい上限は4、より好ましい上限は3、更に好ましい上限は2である。

上記gの好ましい上限は1であり、上記gは0であることがより好ましい。

## 【0023】

上記 $R_f^1$ 及び $R_f^2$ は、同一又は異なって、それぞれ、 $CF_3-$ 、 $CF_3CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、又は、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ であることがより好ましい。

## 【0024】

上記一般式(1)において、 $R_f^3$ は、炭素数1～20のフルオロアルキル基、又は、炭素数1～20のエーテル酸素含有フルオロアルキル基を表す。

上記フルオロアルキル基及び上記エーテル酸素含有フルオロアルキル基は、上記定義したものと同じである。

## 【0025】

本明細書において、上記「2-アシルオキシカルボン酸誘導体」における「アシル」は、上記一般式(1)から明らかであるように $-COR_f^3$ であり、上記 $R_f^3$ の定義として示したように、上記エーテル酸素含有フルオロアルキル基を有するものも含む概念である。

## 【0026】

上記 $R_f^3$ において、上記フルオロアルキル基の炭素数の好ましい下限は2、より好ましい下限は3であり、好ましい上限は9、より好ましい上限は4である。

上記 $R_f^3$ において、上記エーテル酸素含有フルオロアルキル基の炭素数の好ましい下限は2であり、好ましい上限は8、より好ましい上限は4である。

## 【0027】

上記 $R_f^3$ は、

$A(CF_2)_h(CH_2)_i-$

(式中、Aは、上記定義したものと同じである。hは、1～4の整数を表し、iは、0～3の整数を表す。)、又は、

$A(CF_2)_j[CFX-CF_2(CH_2)_pO]_mCFX-$

(式中、Xは、F又は $CF_3$ を表し、jは、0～3の整数を表し、pは、0～2の整数を表し、mは、1～3の整数を表す。Aは、上記定義したものと同じである。)であることが好ましい。

## 【0028】

上記hの上限は3であることがより好ましく、上記jの上限は、2であることがより好ましい。

上記i、上記p及び上記mは、それぞれ0であることが好ましい。

## 【0029】

上記 $R_f^3$ は、 $CF_3-$ 、 $CF_3CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $HCF_2-$ 、 $HCF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2-$ 、又は、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2-$ であることが更に好ましい。

## 【0030】

上記一般式(1)において、 $R_f^1$ 、 $R_f^2$ 及び $R_f^3$ は、同一であってもよいし異なるついてよい。

上記一般式(1)において、上記dが2～3の整数を表す場合、d個の $R_f^3$ は、同一であってもよいし異なるついてよいし、aが2である場合、a個の $R_f^1$ は同一であってもよいし異なるついてよいし、bが2である場合、b個の $R_f^2$ は同一であってもよいし異なるついてよい。

## 【0031】

上記一般式(1)において、 $R_f^1$ 及び $R_f^2$ は、同一又は異なって、

$A(CF_2)_n-$

(式中、Aは、上記定義したものと同じ。nは、1～3の整数を表す。)であり、かつ、 $R_f^3$ は、

$A(CF_2)_q(CH_2)_r-$

(式中、Aは、上記定義したものと同じ。qは、2～4の整数を表し、rは、0～1の整数を表す。)であることが好ましい。

## 【0032】

上記一般式(1)において、 $M^1$ は、H、 $NH_4$ 、Li、Na又はKを表す。上記 $M^1$ としては、界面活性剤として使用した後、加熱処理により容易に除去し得る点で $NH_4$ が好

ましい。

【0033】

上記一般式(1)としては、

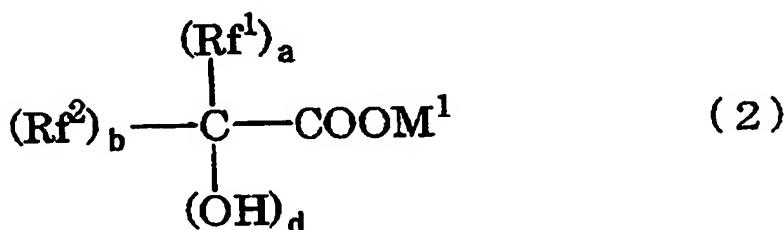
$(CF_3)_2C(OCOCF_2CF_2CF_2CF_3)COOM^1$ 、  
 $(CF_3)(CF_3CF_2)C(OCOCF_2CF_2CF_2CF_3)COOM^1$ 、  
 $(CF_3CF_2)_2C(OCOCF_2CF_2CF_2CF_3)COOM^1$ 、  
 $(CF_3)C(OCOCF_2CF_2CF_2CF_3)_2COOM^1$ 、  
 $(CF_3CF_2)C(OCOCF_2CF_2CF_2CF_3)_2COOM^1$ 、  
 $(CF_3)C(OCOCF_2CF_2CF_3)_2COOM^1$ 、  
 $(CF_3CF_2)C(OCOCF_2CF_2CF_3)_2COOM^1$ 、  
 $(CF_3)C(OCOCF_2CF_3)_2COOM^1$ 、  
 $(CF_3CF_2)C(OCOCF_2CF_3)_2COOM^1$ 、  
 $(CF_3)C(OCOCF_2CF_3)(OCOCF_2CF_2CF_3)COOM^1$ 、  
 $(CF_3)C(OCOCF_2CF_3)(OCOCF_2CF_2CF_2CF_3)COOM^1$ 、  
 $(CF_3)C(OCOCF_2CF_2CF_3)(OCOCF_2CF_2CF_2CF_3)COOM^1$ 、  
 $(CF_3CF_2)C(OCOCF_2CF_3)(OCOCF_2CF_2CF_3)COOM^1$ 、  
 $(CF_3CF_2)C(OCOCF_2CF_3)(OCOCF_2CF_2CF_2CF_3)COOM^1$ 、  
 $(CF_3CF_2)C(OCOCF_2CF_2CF_3)(OCOCF_2CF_2CF_2CF_2CF_3)COOM^1$ 、  
 $(M^1$  は、上記定義したものと同じ。) 等がより好ましい。

【0034】

本発明の2-アシルオキシカルボン酸誘導体を製造する方法としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式(2)

【0035】

【化3】



【0036】

(式中、 $Rf^1$ 、 $Rf^2$ 、 $M^1$ 、 $a$ 、 $b$ 及び $d$ は、上記定義したものと同じ。) で表される2-ヒドロキシカルボン酸誘導体をエステル化することにより2-ヒドロキシル基に $Rf^3CO-$  ( $Rf^3$ は、上記定義したものと同じ。) を導入する方法が好ましい。

【0037】

上記2-ヒドロキシカルボン酸誘導体としては、例えば、 $(CF_3)_2C(OH)COOM^1$ 、 $(CF_3)(CF_3CF_2)C(OH)COOM^1$ 、 $(CF_3CF_2)_2C(OH)COOM^1$ 、 $(CF_3)C(OH)_2COOM^1$ 、 $(CF_3CF_2)C(OH)_2COOM^1$ 、 $(CF_3)C(OH)_2COOM^1$  ( $M^1$ は、上記定義したものと同じ。) 等が好ましい。

【0038】

上記2-ヒドロキシカルボン酸誘導体は、例えば、以下の方法で調製することができる。

(A)  $d=1$  である場合

フルオロアルケニルエーテルより2-ヒドロキシカルボン酸エステルを製造し、更に、このエステルを公知の方法を用いて加水分解して、2-ヒドロキシカルボン酸又はその塩の

形で得る方法。

上記フルオロアルケニルエーテルとしては、例えばヘキサフルオロプロベンの製造時に副生するオクタフルオロイソブテンを原料としてアルコール付加物に変換し、次いで脱フッ化水素を行うことにより得られるヘプタフルオロイソブテニルアルキルエーテル [ (C F<sub>3</sub>)<sub>2</sub> C = C F O R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup> は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基] 等が挙げられる。

上記フルオロアルケニルエーテルから上記 2-ヒドロキシカルボン酸エステルを得る方法としては、ルテニウム化合物又はオスミウム化合物を用いて酸化反応させる方法が挙げられる。

上記酸化反応としては、例えば、RuO<sub>4</sub> を化学量論より求められる量で用いる酸化反応、RuO<sub>2</sub> · n H<sub>2</sub>O や RuCl<sub>3</sub> · n H<sub>2</sub>O 等の前駆体を共酸化剤で RuO<sub>4</sub> にして酸化反応に寄与させる触媒的酸化、OsO<sub>4</sub> を化学量論より求められる量で用いる酸化反応、共酸化剤で OsO<sub>4</sub> にして酸化反応に寄与させる触媒的酸化等、特開 2002-234860 号公報に記載の酸化反応等が挙げられる。

### 【0039】

(B) d = 2 である場合

CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>t</sub> CFCF<sub>2</sub>O (式中、t は、1 ~ 17 の整数を表し、-CFCF<sub>2</sub>O は、エポキシ構造を表す。) で表される化合物を出発物質として用い、J. Org. Chem., 31, 2312 (1966) 記載の方法に従い、CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>t</sub> C (OH)<sub>2</sub> COOH (式中、t は、上記定義したものと同じ。) で表される化合物を得る方法。

### 【0040】

上記 2-ヒドロキシカルボン酸誘導体をエステル化する方法としては、特に限定されないが、例えば、以下の方法を採用することができる。

(I) Rf<sup>3</sup> COOH (Rf<sup>3</sup> は上記定義したものと同じ。) から得られるハロゲン化アシルを作用させて脱ハロゲン化水素反応させる方法。

(II) Rf<sup>3</sup> COOM<sup>2</sup> (Rf<sup>3</sup> は上記定義したものと同じ。M<sup>2</sup> は、H、NH<sub>4</sub>、Li、Na 又は K を表す。) で表されるカルボン酸又はその塩を作用させて脱水反応させる方法。

(III) Rf<sup>3</sup> COOR<sup>2</sup> (Rf<sup>3</sup> は上記定義したものと同じ。R<sup>2</sup> は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基) で表される酸エステルを作用させてエステル交換反応する反応。

(IV) Rf<sup>3</sup> COOCOR<sup>3</sup> (Rf<sup>3</sup> は上記定義したものと同じ。R<sup>3</sup> は、Rf<sup>3</sup> 又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表す。) で表される酸無水物を作用させる反応。

### 【0041】

上記 (I) ~ (IV) の方法の中でも、操作性、収率等の面から、(I) 又は (II) の方法が好ましく採用される。

上記 (I) の方法における上記ハロゲン化アシルとしては、Rf<sup>3</sup> COF、Rf<sup>3</sup> COCl、Rf<sup>3</sup> COBr 又は Rf<sup>3</sup> COI (Rf<sup>3</sup> は上記定義したものと同じ。) の何れを用いてもよいが、Rf<sup>3</sup> COF、Rf<sup>3</sup> COCl が好ましい。

### 【0042】

本発明の 2-アシルオキシカルボン酸誘導体を製造する方法としては、上記一般式 (2) で表される 2-ヒドロキシカルボン酸誘導体と、下記一般式 (3)



(Rf<sup>3</sup> は、上記定義したものと同じであり、Z は、-OM<sup>2</sup> 又は Y を表し、M<sup>2</sup> は、H、NH<sub>4</sub>、Li、Na 又は K を表し、Y は、F 又は Cl を表す。) で表されるアルカノイド化合物とをエステル化することにより 2-アシルオキシカルボン酸誘導体を製造する方法が好ましい。

この方法は、上記 (I) の方法における上記ハロゲン化アシルのハロゲンが F 又は Cl である方法、及び、上記 (II) の方法である。

### 【0043】

上記 (I) の方法としては、例えば、Y が Cl の場合、0 ~ 100 °C の範囲で、ベンゼン、トルエン、クロロホルム等の有機溶剤の存在下、塩化チオニルを上記 Rf<sup>3</sup> COOH に

滴下することにより上記アルカノイル化合物として酸クロライド [ $Rf^3COCl$ ] を生成させ、引き続き、0～100℃の範囲で、ピリジン、トリエチルアミン等の助酸剤及び上記有機溶剤の存在下、上記酸クロライドを上記2-ヒドロキシカルボン酸誘導体に対し0.8～1.2当量の範囲で滴下し、数時間攪拌することからなる方法が挙げられる。上記助酸剤は、上記2-ヒドロキシカルボン酸誘導体に対し0.1～2当量の範囲で使用することが好ましい。

## 【0044】

上記(I I)の方法としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム等の有機溶剤、及び、五酸化リン、硫酸等の脱水剤の存在下に、上記2-ヒドロキシカルボン酸誘導体、及び、上記 $Rf^3COOM^2$ とを50～100℃で反応させる方法等が挙げられる。

上記脱水剤は、上記2-ヒドロキシカルボン酸誘導体に対し0.7～5当量で使用することが好ましく、上記2-ヒドロキシカルボン酸誘導体に対する上記 $Rf^3COOM^2$ の滴下量は0.7～2当量の範囲が好ましい。

## 【0045】

上記(I I I)の方法で使用する上記 $Rf^3COOR^2$ における $R^2$ としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、メチル基が好ましい。

## 【0046】

本発明の2-アシルオキシカルボン酸誘導体は、界面活性剤として好適に用いることができる。

上記2-アシルオキシカルボン酸誘導体からなる界面活性剤もまた、本発明の一つである。

本発明の界面活性剤は、上記一般式(1)で表される2-アシルオキシカルボン酸誘導体を少なくとも1種含有するものであれば、界面活性剤として充分に用いることができるが、上記2-アシルオキシカルボン酸誘導体を2種以上含有するものであってもよい。

## 【0047】

本発明の界面活性剤は、上記2-アシルオキシカルボン酸誘導体に加え、その他の界面活性性能を有する化合物を1種又は2種以上含むものであってもよい。

## 【0048】

上記その他の界面活性性能を有する化合物としては特に限定されず、例えば、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又はベタイン系の界面活性剤の何れであってもよく、これらの界面活性剤は、ハイドロカーボン系のものであってもよい。

## 【0049】

本発明の界面活性剤は、上記2-アシルオキシカルボン酸誘導体と、所望により用いるその他の界面活性性能を有する化合物に加え、添加剤を含むものであってよい。上記添加剤としては特に限定されず、例えば、安定剤等の一般的な界面活性剤に通常用いられるものであってよい。

## 【0050】

本発明の界面活性剤は、上記2-アシルオキシカルボン酸誘導体からなるものであるので、各種用途において、適度な界面活性性能を発揮することができる。本発明の界面活性剤は、水をはじめとした各種液体に混合することにより表面張力を低下させる効果があり、目的によって添加量、設定表面張力が適宜決定される。

## 【発明の効果】

## 【0051】

本発明の2-アシルオキシカルボン酸誘導体は、上述の構成よりなるので、界面活性剤等として好適に使用することができる。また、本発明の界面活性剤は、上記2-アシルオキシカルボン酸誘導体からなるものなので、好適な界面活性性能を有する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0052】

以下に、合成例及び実施例を挙げて本発明を説明するが、本願はかかる合成例及び実施例

に限定されるものでない。

【0053】

合成例1 [  $(CF_3)_2C(OH)COOCH_3$  の合成]

滴下ロート、冷却管、温度計及び攪拌子を有する1000ml三つ口丸底フラスコ中に、 $(CF_3)_2C=CF_2COCH_3$ を53.0g(0.25mol)、 $RuO_2 \cdot nH_2O$ を0.03g(0.25mmol)、 $K_2CO_3$ を17.3g(0.13mol)及び水を40.0g仕込み、室温下で攪拌しながら、1.7mol/L次亜塩素酸ナトリウムを滴下して、 $RuO_2 \cdot nH_2O$ から $RuO_4$ を発生させながら反応させた。6時間反応させた時点で、1.7mol/L次亜塩素酸ナトリウムの仕込み量は147g(0.25mol)となった。 $RuO_4$ が $RuO_2 \cdot nH_2O$ に戻った時点で、反応混合物から $RuO_2 \cdot nH_2O$ を濾別し、得られた濾液を分液ロートで分液した。得られた有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、 $(CF_3)_2C=CF_2COCH_3$ 転化率99.8%で、 $(CF_3)_2C(OH)COOCH_3$ が選択率90.5%で得られた。

【0054】

合成例2 [  $(CF_3)_2C(OH)COOH$  の合成]

冷却管、温度計及び攪拌子を有する100ml三つ口丸底フラスコ中に、水酸化ナトリウム0.9g、メタノール20mlを入れ、攪拌下に均一に溶解した。この中に、 $(CF_3)_2C(OH)COOCH_3$  4.5gを3分間かけて滴下し、引き続き、水2mlを滴下し、1時間20℃で攪拌した。減圧下にメタノールを留去し、水を10ml加えた後、35%塩酸をpHが2になるまで滴下した。クロロホルム20mlを加え、油層を分離回収した。クロロホルムを留去し、 $(CF_3)_2C(OH)COOH$  3.9gを得た。

【0055】

実施例1 [  $(CF_3)_2C(OCOCF_2CF_2CF_2CF_2H)COOCH_3$  の合成]

冷却管、温度計及び攪拌子を有する100ml三つ口フラスコ中に、 $(CF_3)_2C(OH)COOH$  2.1g、クロロホルム20mlを仕込み、20℃で攪拌しながら、トリエチルアミン1.6gを5分かけて滴下した。滴下終了後、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CO_2COCl$  4.1gを10分間かけて滴下した。1時間攪拌後、水20mlを加え、攪拌洗浄後、油層を分離、クロロホルムを留去して、3.1gの $(CF_3)_2C(OCOCF_2CF_2CF_2CF_2H)COOH$ を得た。この化合物をアンモニア水で中和した。得られた水溶液について、 $(CF_3)_2C(OCOCF_2CF_2CF_2CF_2H)COOH$ 濃度を0.1質量%にして、表面張力をウイルムヘルミー法により25℃にて測定したところ、62Nm/mであった。

【0056】

実施例2 [  $CF_3C(OCOCF_2CF_2CF_2CF_2H)_2COOH$  の合成]

冷却管、温度計及び攪拌子を有する100ml三つ口フラスコに、 $CF_3C(OH)_2COOH$  1.0g及びクロロホルムを20ml仕込み、20℃で攪拌しながら、トリエチルアミン1.5gを5分かけて滴下した。滴下終了後、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2COCl$  3.4gを10分間かけて滴下した。1時間攪拌後、水20mlを加え、攪拌洗浄後、油層を分離、クロロホルムを留去して、1.3gの $CF_3C(OCOCF_2CF_2CF_2H)_2COOH$ を得た。この化合物をアンモニア水で中和した。得られた水溶液について、 $(CF_3)_2C(OCOCF_2CF_2CF_2CF_2H)COOH$ 濃度を0.1質量%にして、表面張力をウイルムヘルミー法により25℃にて測定したところ、56Nm/mであった。

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明の2-アシルオキシカルボン酸誘導体は、上述の構成よりなるので、界面活性剤等として有用である。また、本発明の界面活性剤は、上記2-アシルオキシカルボン酸誘導体からなるものなので、各種用途において、適度な界面活性能を発揮することができる。

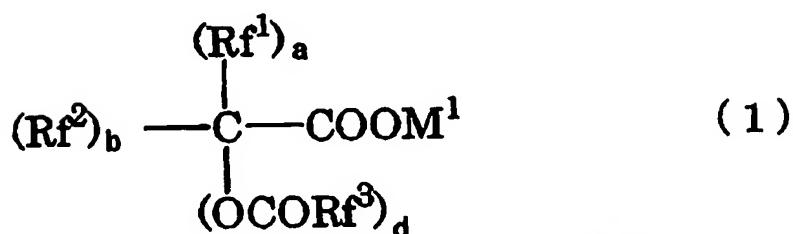
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 新規2-アシルオキシカルボン酸誘導体を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】



(式中、Rf<sup>1</sup>及びRf<sup>2</sup>は、同一又は異なって、H、F、炭素数1～20のフルオロアルキル基、若しくは、炭素数1～20のエーテル酸素含有フルオロアルキル基を表し、Rf<sup>3</sup>は、炭素数1～20のフルオロアルキル基、又は、炭素数1～20のエーテル酸素含有フルオロアルキル基を表し、M<sup>1</sup>は、H、NH<sub>4</sub>、Li、Na又はKを表し、a及びbは、0～2の整数を表し、n<sub>3</sub>は、1～3の整数を表す。但し、a、b及びdは、a+b+d=3を満たす。Rf<sup>1</sup>、Rf<sup>2</sup>及びRf<sup>3</sup>は、同一であってもよいし異なっていてもよい。)

で表されることを特徴とする2-アシルオキシカルボン酸誘導体。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-275582
受付番号	50301181538
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月17日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年 7月16日

特願 2003-275582

出願人履歴情報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社